

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-016571

(43)Date of publication of application : 22.01.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 09-165588

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 23.06.1997

(72)Inventor : IGAWA MICHIKO
TSURUOKA SHIGEO
TAKEUCHI SEIJI
YOSHIKAWA MASANORI
MURANAKA TADASHI

(54) BATTERY, AND ELECTRIC APPARATUS USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery with high capacity of a secondary battery, long life, low overvoltage in charge and discharge, improved rate property, and high safety of no explosion and firing in overcharging.

SOLUTION: At least one kind of a negative active material is a carbon material containing an element to form a compound with an alkali metal and an element not to form a compound with an alkali metal, and at least one kind of a positive active material is a compound oxide of formula $A_wN_vNixMyO_2$ (A is at least one kind selected from alkali metals, N is at least one kind selected from Mg, P, M is at least one kind selected from Mn, Co, Al, and w, v, x, y are $0.05 \leq w \leq 1.2$, $0.0001 \leq v \leq 0.02$, $0.6 \leq x \leq 0.95$, $0.005 \leq y \leq 0.4$, respectively).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-16571

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月22日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

4/02

4/02

D

10/40

10/40

C

Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平9-165588

(22) 出願日

平成9年(1997) 6月23日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 井川 享子

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 鶴岡 重雄

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 武内 静士

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(74) 代理人 弁理士 小川 勝男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池およびそれを用いた電気装置

(57) 【要約】

【課題】二次電池の高容量化、長寿命化、充放電時における過電圧の低下、レート特性の改善を達成し、かつ、過充電時において爆発、発火のない安全性の高い電池を得る。

【解決手段】負極活物質の少なくとも一種はアルカリ金属と化合物を形成する元素とアルカリ金属と化合物を形成しない元素とを含む炭素材料であり、かつ、前記正極活物質の少なくとも一種は、一般式 $A_w N_v N_i x M_y O_2$ (但しAはアルカリ金属から選ばれた少なくとも一種であり、NはMg、Pから選ばれた少なくとも一種であり、MはMn、Co、Alから選ばれた少なくとも一種であり、w、v、x、yはそれぞれ $0.05 \leq w \leq 1$ 、 2 、 $0.0001 \leq v \leq 0.02$ 、 $0.6 \leq x \leq 0.95$ 、 $0.005 \leq y \leq 0.4$ の数を表わす) で示される複合酸化物であることを特徴とする電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】負極、正極、リチウム塩を含む非水電解質からなる可逆的に複数回の充放電が可能な電池の負極活物質の少なくとも一種は、アルカリ金属と化合物を形成する元素と、アルカリ金属と化合物を形成しない元素とを含む炭素材料であり、かつ、前記正極活物質の少なくとも一種は、一般式 $A_w N_v N i_x M_y O_z$ (但しAはアルカリ金属から選ばれた少なくとも一種であり、NはMg, Pから選ばれた少なくとも一種であり、MはMn, Co, Alから選ばれた少なくとも一種であり、w, v, x, yはそれぞれ $0.05 \leq w \leq 1.2$, $0.0001 \leq v \leq 0.02$, $0.6 \leq x \leq 0.95$, $0.005 \leq y \leq 0.4$ の数を表す)で示される複合酸化物であることを特徴とする電池。

【請求項2】前記負極活物質のアルカリ金属と化合物を形成する元素として、鉛、錫、アルミニウム、珪素、インジウム、ガリウム、銀、ほう素、マグネシウムからなる群より選ばれた一つ以上の元素を含み、かつ、アルカリ金属と化合物を形成しない元素として、鉄、銅、コバルト、ニッケル、リン、硫黄、セレンからなる群より選ばれた一つ以上の元素を含む請求項1に記載の電池。

【請求項3】前記アルカリ金属と化合物を形成する元素と、アルカリ金属と化合物を形成しない元素とは、単体、金属間化合物、酸化物のうちの少なくとも一つもしくはこれらの二つ以上を組合せて前記炭素材料上に存在する請求項1記載の電池。

【請求項4】前記アルカリ金属と化合物を形成する元素と、アルカリ金属と化合物を形成しない元素とを、無電解メッキプロセス、電解メッキプロセス、あるいはドライプロセスにより、粒径が1000Å以下の粒子状にして炭素材料に担持させることを特徴とする請求項1に記載の電池。

【請求項5】前記負極活物質として、グラファイト、熱分解グラファイト、炭素繊維、気相成長炭素質材料、ピッチ系炭素質材料、コークス系炭素質材料、フェノール系炭素質材料、レーヨン系炭素質材料、ポリアクリロニトリル系炭素質材料、グラッシーカーボン、カーボンブラック、フルフリルアルコール系炭素質材料、ポリパラフェニレン等導電性材料からなる群より選ばれた低結晶性炭素、高結晶性炭素のうち一つあるいはこれらの二つ以上を組合せた炭素材料を含むことを特徴とする請求項1に記載の電池。

【請求項6】ノートパソコン、ペン入力パソコン、ポケットパソコン、ノート型ワープロ、ポケットワープロ、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディターミナル、携帯コピー、電子手帳、電卓、液晶テレビ、電気シェーバー、電動工具、電子翻訳機、自動車電話、トランシーバー、声入力機器、メモリーカード、バックアップ電源、テープレコーダー、ラジオ、ヘッドホンステレオ、携帯プリンタ

ー、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ビデオムービー、ナビゲーションシステム、冷蔵庫、エアコン、テレビ、ステレオ、温水器、オーブン電子レンジ、食器洗い器、洗濯機、乾燥器、ゲーム機器、照明機器、玩具、ロードコンディショナー、医療機器、自動車、電気自動車、ゴルフカート、電動カート、電力貯蔵システムに用いる電池が請求項1に記載の電池であることを特徴とする電気装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は可逆的に複数回の充放電が可能な電池に係り、特に非水電解液を用いた二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、二次電池はパソコンや携帯電話などの電源として、あるいは電気自動車や電力貯蔵用の電源として、なくてはならない重要な構成要素の一つとなっている。

【0003】携帯型コンピュータ（ペンコンピュータと呼ばれるものも含む）や携帯情報端末(Personal Digital Assistant、あるいはPersonal Intelligent Communicator、あるいはハンドヘルド・コミュニケーター)といった移動体通信（モバイル・コンピューティング）が必要とされる要件は小型化、軽量化が挙げられる。

【0004】しかし、液晶表示パネルのバックライトや描画制御によって消費される電力が高いことや、二次電池の容量が現状ではまだ不十分であることなどの点から、システムのコンパクト化、軽量化が難しい状況にある。

【0005】さらに、地球環境問題の高まりとともに排ガスや騒音を出さない電気自動車に関心を集めている。しかし、現状の電池ではエネルギー密度、出力密度が低いことから走行距離が短い、加速性が悪い、車内のスペースが狭い、車体の安定性が悪いなどの問題点が生じている。

【0006】二次電池の中でも特に非水電解液を用いたリチウム二次電池は、電圧が高く、かつ軽量で、高いエネルギー密度が期待されることから注目されている。この二次電池の正極材料としては、ポリアニリン、ポリアセン、ポリパラフェニレンなどの導電性高分子や $Li_x CoO_2$, $Li_x NiO_2$, $Li_x Mn_2O_4$, $Li_x FeO_2$, V_2O_5 , Cr_2O_5 , MnO_2 などの遷移金属の酸化物、 TiS_2 , MoS_2 などのカルコゲナイト化合物等が代表的である。

【0007】特に特開昭55-136131号公報で開示されている $Li_x CoO_2$, $Li_x NiO_2$ 等の二次電池正極はLi金属を負極として用いた場合4V以上の起電力を有することから高エネルギー密度が期待できる。しかし、これらは現実には実際に利用しうる容量がまだ低い、あるいは寿命が短いなどの他、充放電時における過電圧、自

己放電特性や高温特性などの点でまだ充分な性能とは言えない。

【0008】また、過充電時に正極活物質が発熱分解し熱暴走を起こして、電池が発火、爆発するなど、安全性の面でも問題があった。

【0009】従来、正極の高容量化、長寿命化を達成するため、さまざまな活物質組成が提案されている。例えば、サイクル特性を改善するものとしては、正極活物質に化学式 Li_xMO_2 (MはCo, Ni, Fe, Mnのうちから選択される一種又は二種以上の元素を表わす)で示されるリチウム含有複合酸化物を用いること(特開平2-306022号公報)、あるいは化学式 $Li_xM_yGe_zO_p$ (MはCo, Ni, Mnから選ばれる一種以上の遷移金属元素、 $0.9 \leq x \leq 1.3$, $0.8 \leq y \leq 2.0$, $0.01 \leq z \leq 0.2$, $2.0 \leq p \leq 4.5$)で示される複合酸化物を用いること(特開平7-29603号公報)が開示されている。

【0010】また、サイクル特性、自己放電特性を改善するものとしては、 $A_xM_yN_zO_2$ (Aはアルカリ金属から選ばれた少なくとも一種であり、Mは遷移金属であり、NはAl, In, Snの群から選ばれた少なくとも一種を表わし、 $0.05 \leq x \leq 1.10$, $0.85 \leq y \leq 1.00$, $0.001 \leq z \leq 0.10$)で示される複合酸化物を使用することが(特開平7-176302号公報)、また、容量、サイクル特性を改善するものとしては、 $Li_yNi_{(1-x)}M_xO_2$ (MはCu, Zn, Nb, Mo, Wの群から選ばれる少なくとも一種の元素、 $0 < x < 1$, $0.9 \leq y \leq 1.3$)で示される複合酸化物を使用する(特開平6-283174号公報)ことなどが開示されている。

【0011】また、サイクル特性を改善し、負荷特性を高くするものとしては、化学式 $Li_xM_gyCo_zNi_{1-y-z}O_a$ ($0.95 \leq x \leq 1.05$, $0.02 \leq z \leq 0.15$ ならば、 $0.003 < y < 0.02$, $z < 0.02$ ならば、 $0.003 < y < 0.05$, $a = 2$)で示される複合酸化物を用いること(特開平8-185863号公報)などが開示されている。

【0012】負極材料に関してはLiイオンをドーブ、脱ドーブできる高結晶性黒鉛や非晶質炭素が主として使用されている。しかし、これらは現実には実際に利用しう容量がまだ低い、あるいは寿命が短い、負荷特性が低いなどの他、急速充電や過充電時にLiが樹脂状に負極表面に析出し、ショートを起こしたり、不可逆な容量が大きくなったり、電池が発火、爆発するなどの問題があった。

【0013】従来、負極の高容量化、負極特性の改善を達成するため、例えば、芯を形成する高結晶性炭素粒子の表面をVIII族の金属元素を含む膜で被覆し、その上にさらに炭素を被覆させた複合体を用いる(特開平5-299073号公報)ことが提案されている。サイクル特性を改

善するものとしては、 $H/C < 0.15$, 面間隔 $> 3.37 \text{ \AA}$, $L_c < 150 \text{ \AA}$ の炭素物質とLi合金化が可能な金属との混合物を用いる(特開平2-121258号公報)ことが提案されている。また、高容量化できるものとして、黒鉛に酸化銅を付着させたものを使用する(特開平5-136099号公報)ことなどが提案されている。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】正極活物質に化学式 Li_xMO_2 (MはCo, Ni, Fe, Mnのうちから選択される一種又は二種以上の元素を表わす)で示されるリチウム含有複合酸化物を用いる場合、サイクル寿命は改善される。しかし、容量の面では充分な特性とは言い難い。また、電圧が低下するなどの欠点を有する。 $A_xM_yN_zO_2$ (Aはアルカリ金属から選ばれた少なくとも一種であり、Mは遷移金属であり、NはAl, In, Snの群から選ばれた少なくとも一種を表わし、 $0.05 \leq x \leq 1.10$, $0.85 \leq y \leq 1.00$, $0.001 \leq z \leq 0.10$)で示される複合酸化物を使用する場合にも同様にサイクル寿命は改善されるが、実際に充放電に利用しう容量は低下するため高容量化には至らない。

【0015】正極活物質に化学式 $Li_xM_yGe_zO_p$ (MはCo, Ni, Mnから選ばれる一種以上の遷移金属元素、 $0.9 \leq x \leq 1.3$, $0.8 \leq y \leq 2.0$, $0.01 \leq z \leq 0.2$, $2.0 \leq p \leq 4.5$)で示される複合酸化物を用いる場合、容量、サイクル寿命の点では改善される。しかし、過充電時の熱暴走反応を抑制することはできない。

【0016】 $Li_yNi_{(1-x)}M_xO_2$ (MはCu, Zn, Nb, Mo, Wの群から選ばれる少なくとも一種の元素、 $0 < x < 1$, $0.9 \leq y \leq 1.3$)で示される複合酸化物を使用する場合や、化学式 $Li_xM_gyCo_zNi_{1-y-z}O_a$ ($0.95 \leq x \leq 1.05$, $0.02 \leq z \leq 0.15$ ならば、 $0.003 < y < 0.02$, $z < 0.02$ ならば、 $0.003 < y < 0.05$, $a = 2$)で示される複合酸化物を用いる場合にも同様である。

【0017】このように、二次電池用正極材料の高容量化、長寿命化、充放電時における過電圧の低下、レート特性の改善に加えて、安全性の面で充分な改善方法はあまり見出されていない。

【0018】また、負極活物質に芯を形成する高結晶性炭素粒子の表面を、VIII族の金属元素を含む膜で被覆し、その上にさらに炭素を被覆させた複合体を用いる場合、表面の炭素がリチウムのインターカレーションを助けるため容量が増大し、負荷特性も改善される。

【0019】しかし、過充電時のLiの樹脂状析出物の生成を抑制できないため、電池内で電解液や正極と反応して爆発を起こし、安全性の面で問題が残る。

【0020】 $H/C < 0.15$, 面間隔 $> 3.37 \text{ \AA}$, $L_c < 150 \text{ \AA}$ の炭素物質とLiと合金化が可能な金属との混合物を用いる場合、見かけ上サイクル寿命が改善さ

れるが、サイクルが長期化するとLiと合金化する金属の膨張収縮が大きいために崩壊、脱落が起こり、十分なサイクル寿命は得られない。

【0021】黒鉛に酸化銅を付着させたものを使用する場合、高容量が得られるが、過充電時のLiの樹脂状析出物の生成を抑制できない。

【0022】このように、従来の正極と負極の組合せでは、高容量化、長寿命化、充放電時における過電圧の低下、レート特性の改善を達成でき、かつ、過充電時において爆発、発火のない安全性の高い電池は得られていない。

【0023】本発明は二次電池用正極材料のこれらの電池特性の改善を図ることを目的とする。

【0024】

【課題を解決するための手段】本発明の電池は、負極活物質の少なくとも一種はアルカリ金属と化合物を形成する元素とアルカリ金属と化合物を形成しない元素とを含む炭素材料であり、かつ、正極活物質の少なくとも一種は、一般式 $A_wN_vNi_xMyO_2$ (但しAはアルカリ金属から選ばれた少なくとも一種であり、NはMg、Pから選ばれた少なくとも一種であり、MはMn、Co、Alから選ばれた少なくとも一種であり、w、v、x、yはそれぞれ $0.05 \leq w \leq 1.2$, $0.0001 \leq v \leq 0.02$, $0.6 \leq x \leq 0.95$, $0.005 \leq y \leq 0.4$ の数を表わす)で示される複合酸化物であることを特徴とする。

【0025】本発明の新規な電池における正極活物質は一般式 $A_wN_vNi_xMyO_2$ で示されるものであって、Aはアルカリ金属から選ばれた少なくとも一種、例えばLi、Na、Kであり、中でもLiが好ましい。wの値は充電状態、放電状態により変動し、その範囲は $0.05 \leq w \leq 1.2$ である。即ち充電によりAイオンのデインターカレーションが起こりwの値は小さくなり、放電によりAイオンのインターカレーションが起こりwの値は大きくなる。

【0026】また、NはMg、Pから選ばれた少なくとも一種であって、好ましくは、Mgであり、さらに好ましくはMgとPの組合せである。Nの量を表わすvの値は充電、放電により変動しないが、 $0.0001 \leq v \leq 0.02$ の範囲である。vの値が0.0001未満の場合、Nの効果が充分発揮されず、高容量を得るための深い充電、深い放電におけるサイクル性が悪く、容量も低下し、好ましくない。また、vの値が0.02を超える場合には容量が低下して好ましくない。MgとPの組合せにおけるMg/Pの原子比は、0.1以上、12以下が望ましい。

【0027】また、Ni量を表わすxの値は $0.6 \leq x \leq 0.95$ の範囲である。xの値が0.6未満の場合、容量は著しく低下し、好ましくない。また、xの値が0.95を超える場合には深い充電、深い放電におけるサイ

クル性が悪く、好ましくない。

【0028】MはMn、Co、Alから選ばれた少なくとも一種であり、yの値は充電状態、放電状態により変動せず、その範囲は $0.005 \leq y \leq 0.4$ である。yの値が0.005未満の場合、Mの効果が充分発揮されず、深い充電、深い放電におけるサイクル性が悪く好ましくない。また、yの値が0.4を超える場合には容量が低下し、さらに電圧が低下するため好ましくない。

【0029】

【発明の実施の形態】本発明の新規な電池における負極活物質の少なくとも一種はアルカリ金属と化合物を形成する元素とアルカリ金属と化合物を形成しない元素とを含む炭素材料であり、アルカリ金属と化合物を形成する元素として、鉛、錫、アルミニウム、珪素、インジウム、ガリウム、銀、ほう素、マグネシウムからなる群より選ばれた一つ以上の元素を含み、好ましくは、鉛、錫、アルミニウム、珪素、銀、ほう素であり、さらに好ましくは、錫、アルミニウム、珪素、銀であり、最も好ましくは、錫、銀である。

【0030】アルカリ金属と化合物を形成しない元素としては、鉄、銅、コバルト、ニッケル、リン、硫黄、セレンからなる群より選ばれた一つ以上の元素を含み、好ましくは、鉄、銅、コバルト、リン、硫黄であり、さらに好ましくは、鉄、銅、リン、硫黄であり、最も好ましくは鉄、銅である。

【0031】アルカリ金属と化合物を形成する元素と、アルカリ金属と化合物を形成しない元素とは、単体、金属間化合物、酸化物のうちの少なくとも一つもしくはこれらの二つ以上の組合せで前記炭素材料上に存在することを特徴とする。

【0032】例えば、アルカリ金属と化合物を形成する元素として錫を含む場合、錫単体でも錫を含む酸化物でもよく、錫を含む金属間化合物でもよい。錫の場合、好ましくは錫を含む酸化物であり、特に非晶質が望ましい。銀の場合、好ましくは銀単体もしくは銀を含む金属間化合物がよい。

【0033】また、アルカリ金属と化合物を形成しない元素として銅を含む場合、銅単体でも、銅を含む酸化物でもよく、銅を含む金属間化合物でもよい。銅の場合、好ましくは、銅単体もしくは銅を含む金属間化合物よく、特に銀と銅の金属間化合物が望ましい。また、リンや硫黄の場合、リンや硫黄単体でも、リンや硫黄を含む酸化物でも、リン酸塩、硫酸塩でも、リンや硫黄を含む金属間化合物でもよい。アルカリ金属と化合物を形成する元素と、アルカリ金属と化合物を形成しない元素とは、無電解メッキプロセス、あるいは電解メッキプロセス、あるいはドライプロセスにより、粒径が1000Å以下の粒子状にして炭素材料に担持させることにより、上記元素の効果が十分に発揮される。粒径が1000Åよりも大きい場合、アルカリ金属と化合物を形成する元

素がアルカリ金属を挿入、放出する際の体積変化が大きいため崩壊、脱落してサイクル寿命が短い。

【0034】負極活物質としては、グラファイト、熱分解グラファイト、炭素繊維、気相成長炭素質材料、ピッチ系炭素質材料、コークス系炭素質材料、フェノール系炭素質材料、レーヨン系炭素質材料、ポリアクリロニトリル系炭素質材料、グラッシーカーボン、カーボンブラック、フルフリルアルコール系炭素質材料、ポリパラフェニレン等導電性材料からなる群より選ばれた低結晶性炭素、高結晶性炭素のうちの一つあるいはこれらを二つ以上を組合せた炭素材料を含むことにより、本発明の電池は良好な特性を示す。

【0035】電解液としては、例えばプロピレンカーボネート、プロピレンカーボネート誘導体、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ガンマーブチラクトン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1, 3-ジオキサラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサラン、アセトニトリル、ニトロメタン、ギサンメチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキサラン誘導体、ジエチルエーテル、1, 3-プロパンサルトン、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロフラン誘導体、ジオキサラン、1, 2-ジエトキシエタン、また、これらのハロゲン化合物などからなる群より選ばれた少なくとも一つ以上の非水溶媒とリチウム塩、例えば LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiAlCl_4 , LiCl , LiBr , LiI , 低級脂肪族カルボン酸リチウム、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウムなどからなる群より選ばれた一つ以上の塩との混合溶液、また、これらの混合溶液とポリマー、例えばポリアクリロニトリル、ポリエチレンオキサイド、ポリフッ化ビニリデン、ポリメタクリル酸メチル、ヘキサフロプロピレンからなる群より選ばれた一つ以上とを混合したゲル状電解液を用いることにより、本発明の電池は良好な特性を示す。本発明の可逆的に充放電が可能な電池の用途は、特に限定されないが、例えばノートパソコン、ペン入力パソコン、ポケットパソコン、ノート型ワープロ、ポケットワープロ、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディーターミナル、携帯コピー、電子手帳、電卓、液晶テレビ、電気シェーバー、電動工具、電子翻訳機、自動車電話、トランシーバー、声入力機器、メモリーカード、バックアップ電源、テープレコーダー、ラジオ、ヘッドホンステレオ、携帯プリンター、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ビデオムービー、ナビ

ゲーションシステムなどの機器用の電源や、冷蔵庫、エアコン、テレビ、ステレオ、温水器、オーブン電子レンジ、食器洗い器、洗濯機、乾燥器、ゲーム機器、照明機器、玩具、ロードコンディショナー、医療機器、自動車、電気自動車、ゴルフカート、電動カート、電力貯蔵システムなどの電源として使用することができる。また、民生用の他、軍需用、宇宙用としても用いることができる。

【0036】負極活物質の少なくとも一種に、アルカリ金属と化合物を形成する元素とアルカリ金属と化合物を形成しない元素とを含む炭素材料を用い、かつ、正極活物質の少なくとも一種に、一般式 $\text{A}_w\text{N}_v\text{Ni}_x\text{M}_y\text{O}_z$ (但しAはアルカリ金属から選ばれた少なくとも一種であり、NはMg, Pから選ばれた少なくとも一種であり、MはMn, Co, Alから選ばれた少なくとも一種であり、w, v, x, yはそれぞれ $0.05 \leq w \leq 1.2$, $0.0001 \leq v \leq 0.02$, $0.6 \leq x \leq 0.95$, $0.005 \leq y \leq 0.4$ の数を表わす) で示される複合酸化物を使用することにより、高容量化、長寿命化、充放電時における過電圧の低下、レート特性の改善を達成でき、かつ、過充電時において爆発、発火のない安全性の高い電池が得られる。また、本発明の電極及びこれを用いた電池を種々のシステムに使用することにより、システムのコンパクト化及び軽量化が図れる。加えて、ハイレートでの充放電が必要なシステムへの適用が可能となる。

【0037】具体的に本発明の正極活物質の作用を述べる。Mn, Co, AlはNiに比べて酸化し難いため、これらのピラー効果により長寿命化が図れる。ピラー効果とは、特定の元素に関し、それ自身が充放電において酸化還元反応に関与しない、即ち、変化を伴わないことから、結晶内でピン止めとなって結晶構造のストレスを抑制する効果のことを言う。さらに、P, Mgは典型元素であるため、Niのように充放電において酸化還元反応を起こさないため、ピラー効果により長寿命化が図れる。Pはイオン半径が小さいため、正極活物質の格子体積を収縮させ、充電時の格子体積の膨張による崩壊を抑制して寿命を延長させることができる。また、Pは格子間位置に存在するためPの置換による容量の低下がなく、高容量を維持できる。Mg, P, Alは酸素放出能が低く、酸化物として安定に存在するため、高温での安全性を改善できる。

【0038】また、Mgは主となる構造イオンであるNiやLiと異なる価数を取り、Pは格子間位置に挿入されるため、結晶内での電子構造が変化し、電気伝導性の向上が期待されることから、電極の内部抵抗の低下による過電圧の低下や、レート特性、温度特性の改善、さらには高容量化が図れる。また、MgはLiイオンよりもイオン半径が小さいため、これのLiサイトへの置換により正極活物質の格子体積を収縮させ、充電時の格子体

積の膨張による崩壊を抑制して寿命を延長させることができる。さらにMgはLiサイトへの置換によりLiが放出した後のピラー効果があることから、充電末期に起こる格子の収縮が抑制され、格子のストレスがほとんどなく、過充電を行っても長寿命化を図れる。

【0039】次に本発明の負極活物質の作用を述べる。過充電時には、アルカリ金属と化合物を形成する元素とLiとの反応により、炭素材料上でのLi樹脂状析出の生成を抑制でき、爆発や発火の少ない安全性の高い電池が得られる。また、過放電時には、Liとの反応によって得られた上記の化合物からのLiの放出反応により、炭素材料上における電解液の還元反応を防止し、正極活物質の劣化を抑制して長寿命化できる。

【0040】さらに、アルカリ金属と化合物を形成しない元素を含むことにより、アルカリ金属と化合物を形成する元素を炭素材料上に比較的容易に、1000Å以下の粒子状に高分散させることができることが実験的に確認されている。

【0041】1000Å以下の粒子状に高分散させることの効果は、アルカリ金属と化合物を形成する元素におけるLiの挿入、放出時の膨張、収縮のストレスを緩和させ、寿命を大幅に延長できることにある。

【0042】また、本発明で示した元素を炭素材料へ担持することにより、炭素材料の磁気特性を変化させることができる。これにより、層内に残存するLiの磁気的トラップを解除させることができ、Liの放出が容易になる。これによりほぼ理論容量に相当する容量が得られ、かつ、不可逆な容量損失が低減できる。

【0043】アルカリ金属と化合物を形成する元素としては鉛、錫、アルミニウム、珪素、インジウム、ガリウム、銀、ほう素、マグネシウムがサイクル可逆性に優れるためによい。

【0044】アルカリ金属と化合物を形成しない元素としては、鉄、銅、コバルト、ニッケル、リン、硫黄、セレンが、アルカリ金属と化合物を形成する元素を容易に高分散できる。中でも銀、錫、銅、アルミニウムの単体あるいは金属間化合物は電気伝導性を向上させる効果もあるため、レート特性や温度特性の改善に効果がある。リン酸塩や硫酸塩、酸化物を含む場合にはこれらのマトリックスの存在により、Liの挿入、放出時の膨張、収縮のストレスを緩和でき、長寿命化できる。

【0045】本発明の負極活物質と正極活物質の組合せの作用を述べる。本発明の正極活物質を用いた場合に問題となる低温での過充電時の安全性を本発明の負極活物質を組合せることにより改善できる。

【0046】過充電状態において、負極に析出した金属状のLiが多い場合、析出Liと本発明の正極活物質とが急激に反応し、低温において膨大な熱が発生して、発火、爆発に至る。従来の炭素材料、例えば天然黒鉛やメソフェーズピッチ系黒鉛を負極に用いた場合、室温にお

ける過充電では、本発明の正極活物質と組合せても、発火、爆発には至らないが、低温、特に10℃以下においては、炭素表面に金属状のLiが析出しやすくなり、析出したLiと反応して発火、爆発する。

【0047】本発明の負極活物質は10℃以下においても金属状のLiが析出しないため、低温での過充電においても、発火、爆発が抑制できる。

【0048】また、本発明の負極活物質と正極活物質の組合せにより、過放電時の容量低下がなく、過放電特性が大幅に改善される。

【0049】従来の炭素材料、例えば天然黒鉛やメソフェーズピッチ系黒鉛を負極に、本発明の正極活物質を正極に用いた場合、過放電では、炭素材料上において電解液が分解し、生成した分解物が本発明の正極活物質上で反応して正極活物質が劣化する。

【0050】本発明の負極活物質では過放電時の炭素材料上における電解液の還元反応が抑制できるため、正極活物質の劣化がなく長寿命化できる。さらに、本発明の負極活物質を用いた場合に問題となる低温特性と低温でのレート特性を本発明の正極活物質を組合せることにより改善できる。

【0051】従来の正極材料、例えば、 $A_xM_yN_zO_2$ (Aはアルカリ金属から選ばれた少なくとも一種であり、Mは遷移金属であり、NはAl, In, Snの群から選ばれた少なくとも一種を表わし、 $0.05 \leq x \leq 1.10$, $0.85 \leq y \leq 1.00$, $0.001 \leq z \leq 0.10$)を用いた場合、低温、特に-20℃以下において正極活物質の電気伝導性が著しく低下するため、正極の容量が著しく低下する。これにより、負極の作動電位が設計値から大幅に外れるため、Liの析出領域や、電解液の分解領域に到達して、電池の充放電ができなくなる。

【0052】本発明の正極活物質では電気伝導度が高く、特に低温側で電気伝導度が上昇する金属的な挙動を示す。本発明の正極活物質と組合せることにより、-20℃以下においても室温と同じ容量が得られ、負極の作動電位が設計値から大幅に外れて、Liの析出領域や、電解液の分解領域に到達するといった支障は起こらず、低温特性が大幅に向上する。

【0053】本発明の正極及び負極と電解液との組合せとしてリチウム塩に $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiAlCl_4$, $LiCl$, $LiBr$, LiI , 低級脂肪酸カルボン酸リチウム、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウムを用いた場合、温度特性で優れた特性を示す。特に $LiBF_4$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$ のうち少なくとも一つを用いた場合、60℃に放置しても本発明の正極活物質中のM元素の溶出が抑制されるため、高温特性に優れた効果を発揮する。

【0054】また、本発明の正極及び負極と電解液との

1.1

組合せとして溶媒にプロピレンカーボネート、プロピレンカーボネート誘導体、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ガンマーブチラクトン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1, 3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、ギサンメチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、ジエチルエーテル、1, 3-プロパンサルトン、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロフラン誘導体、ジオキソラン、1, 2-ジエトキシエタンを用いた場合、寿命特性で優れた特性を示す。

【0055】特にプロピレンカーボネート、プロピレンカーボネート誘導体、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ガンマーブチラクトン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシドのうち少なくとも一つを用いた場合、本発明の負極活物質と溶媒との不可逆な反応が抑制されるため、寿命特性に優れた効果を発揮する。

【0056】さらに、本発明の正極及び負極と電解液との組合せとして、溶媒に上記溶媒のハロゲン化物を含むことにより、安全性は著しく改善される。特にプロピレンカーボネート、プロピレンカーボネート誘導体、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ガンマーブチラクトン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシドの一部の元素を-F, -CF, -CF₂, -CF₃, -Cl, -CCl, -CCl₂, -CCl₃で置き換えたもののうち少なくとも一つを用いた場合、本発明の正極活物質と溶媒との過充電条件下での発熱反応が抑えられ、発火の確立が著しく低下し、高安全性を示す。

【0057】本発明の正極及び負極と電解液との組合せとして、上記のリチウム塩と溶媒との混合溶液にポリアクリロニトリル、ポリエチレンオキサライド、ポリフッ化

1.2

ビニリデン、ポリメタクリル酸メチル、ヘキサフロロプロピレンからなる群より選ばれた少なくとも一つ以上とを混合したゲル状電解液を用いた場合、本発明の正極活物質とゲル電解液との過充電条件下での発熱反応が抑えられ、発火の確立が著しく低下し、高安全性を示す。また、本発明の正極活物質とゲル電解液との組合せでは4.5Vの高電位においても、本発明の正極活物質において充電が可能であることから、高容量化が図れる。

【0058】以下具体例をあげ、本発明をさらに詳しく説明する。

【0059】(実施例1) 正極材料として表1、表2に示した組成の材料を使用し、導電剤として黒鉛を、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを重量比で88:7:5となるように秤量、らいかい機で30分混練後、厚さ20ミクロンのアルミ箔の両面に塗布した。負極材料として表1、表2に示した組成の材料を使用し、これを93重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを7重量%調製した合剤を用い、厚さ20ミクロンの銅箔の両面に塗布した。

【0060】正負両極はプレス機で圧延成型し、端子をスポット溶接した後150℃で5時間真空乾燥した。微多孔性ポリプロピレン製セパレータを介して正極と負極を積層し、これを渦巻状に捲回し、アルミ製の電池缶に挿入した。負極端子は電池缶に、正極端子は電池蓋に溶接した。

【0061】電解液には1molのLiPF₆を1リットルのエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶液に溶解したものを使用し、電池缶内に注液した。電池蓋をかしめて1800mAh容量の円筒型電池を作製した。電池は360mAで4.2Vまで充電後、360mAで2.7Vまで放電する定電流充放電を行い、容量、寿命、-20℃での1Cのレート特性、-20℃での2Cの過充電試験を評価した。結果を表1、表2に示す。

【0062】(比較例1) 正極材料及び負極材料として表1、表2に示す材料を使用し、実施例1と同様にして電池を作製した。容量、寿命、-20℃での1Cのレート特性、-20℃での2Cの過充電試験を評価した。結果を表1、表2に示す。実施例1と比較して極端に低い特性が存在する。

【0063】

【表1】

表 1

	負極活性物質組成	正極活性物質組成	容量 (mAh)	平均放電 電圧 (V)	壽命 (回)	-20℃ 1C/0.2C 容量比 (%)	-20℃ 過充電試験 発火率 (%)
実施例 1	5%Ag-5%Cu-高結晶性炭素	$\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	1890	3.77	520	88	5.0
"	5%Sn-5%Cu-高結晶性炭素	$\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{P}_{0.01}\text{O}_2$	1880	3.78	500	89	2.0
"	5%Pb-5%Fe-低結晶性炭素	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	1910	3.72	480	85	6.0
"	9%Al-5%Co-高結晶性炭素	$\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	1920	3.75	550	87	8.0
"	5%Si-5%Ni-低結晶性炭素	$\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$	1900	3.74	630	88	1.0
"	5%In-5%P-高結晶性炭素	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.003}\text{O}_2$	1910	3.76	660	89	2.5
"	5%Ga-5%S-低結晶性炭素	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{P}_{0.01}\text{O}_2$	1950	3.78	590	92	8.5
"	5%B-5%Se-高結晶性炭素	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.008}\text{P}_{0.002}\text{O}_2$	1950	3.75	510	98	2.0
"	5%Mg-5%Cu-低結晶性炭素	$\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.003}\text{P}_{0.003}\text{O}_2$	1910	3.77	540	95	4.0
"	5%SnO-5%Cu-高結晶性炭素	$\text{LiNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	1900	3.78	580	85	1.0
"	5%SnO ₂ -5%Cu-低結晶性炭素	$\text{LiNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{P}_{0.01}\text{O}_2$	1940	3.79	500	91	1.0
"	5%SiO-5%Cu-高結晶性炭素	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	1920	3.77	550	93	8.0
"	5%SnCu-低結晶性炭素	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{P}_{0.01}\text{O}_2$	1900	3.78	560	89	9.0
"	5%SiNi-高結晶性炭素	$\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Mg}_{0.008}\text{P}_{0.002}\text{O}_2$	1960	3.79	500	86	2.0
"	5%Ni ₂ Si-低結晶性炭素	$\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Mg}_{0.003}\text{P}_{0.003}\text{O}_2$	1920	3.75	510	92	5.0

【0064】

* * 【表2】

表 2

	負極活性物質組成	正極活性物質組成	容量(mAh)	平均放電 電圧(V)	寿命(回)	-20℃ 1C/0.2C 容量比(%)	-20℃ 過充電試験 発火率(%)
実施例 1	5%Ag-5%FeSO ₄ -高結晶性炭素	Li _{0.7} Ni _{0.3} Al _{0.3} Mg _{0.01} O ₂	1950	3.74	510	94	4.0
"	5%Al ₂ O ₃ -5%Cu-高結晶性炭素	Li _{0.7} Ni _{0.3} Al _{0.3} P _{0.01} O ₂	1960	3.76	480	88	3.0
"	5%Ag-5%FePO ₄ -高結晶性炭素	Li _{0.8} Ni _{0.2} Al _{0.2} Mg _{0.01} O ₂	1960	3.75	470	87	8.0
"	5%Ag-Si-5%Cu-低結晶性炭素	Li _{0.8} Ni _{0.2} Al _{0.2} Mg _{0.01} P _{0.01} O ₂	1970	3.77	500	84	0.5
"	5%Ag-5%Cu-高結晶性炭素	Li _{0.9} Ni _{0.1} Al _{0.1} Mg _{0.008} P _{0.002} O ₂	1930	3.75	480	82	0
"	5%Sn-5%Cu-高結晶性炭素	Li _{0.9} Ni _{0.1} Al _{0.1} Mg _{0.003} P _{0.003} O ₂	1920	3.78	490	89	0.2
"	5%SnSiO ₂ -5%Cu-低結晶性炭素	Li _{0.9} Ni _{0.1} Co _{0.1} Mg _{0.003} P _{0.003} O ₂	1980	3.78	510	87	0.3
"	5%SnAlO ₂ -5%Cu-高結晶性炭素	Li _{0.8} Ni _{0.2} Co _{0.1} Mg _{0.003} P _{0.003} O ₂	1910	3.75	580	86	0.1
"	5%SnBO ₂ -5%Cu-高結晶性炭素	Li _{0.9} Ni _{0.1} Co _{0.1} Mg _{0.003} P _{0.003} O ₂	1950	3.76	590	88	0.8
比較例 1	高結晶性炭素	Li _{0.9} Ni _{0.1} Co _{0.1} Mg _{0.01} O ₂	1910	3.72	470	70	100
"	5%Ga-5%Se-高結晶性炭素	Li _{0.8} Ni _{0.2} Co _{0.2} Ge _{0.01} O ₂	1850	3.59	440	50	100
"	低結晶性炭素	Li _{0.9} Ni _{0.1} Co _{0.1} Mg _{0.01} O ₂	1910	3.70	490	78	100
"	5%Ga-5%Se-低結晶性炭素	Li _{0.9} Ni _{0.1} Al _{0.1} O ₂	1770	3.58	470	65	2.0
"	SnSiO ₂	Li _{0.9} Ni _{0.1} Co _{0.1} Mg _{0.01} O ₂	1990	3.41	270	72	100

【0065】

40*安全性とコンパクト化及び軽量化、良好なハイレート特

【発明の効果】本発明によれば、電池及びシステムの高* 性と長寿命化を実現できる。

フロントページの続き

(72)発明者 吉川 正則

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 村中 廉

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内